

PREPARATION OF HYDROXY-CONTAINING SILOXANE COMPOUND

Patent Number: JP9227688
Publication date: 1997-09-02
Inventor(s): YAMAMOTO YUICHI; AYAMA KYOICHI
Applicant(s):: CHISSO CORP
Requested Patent: ☐ JP9227688
Application Number: JP19960037833 19960226
Priority Number(s):
IPC Classification: C08G77/38 ; C08G77/14
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a process for preparing a hydroxy-contg. siloxane compd. which can conduct a hydrosilyl reaction of an unsatd. alcohol compd. with a hydrogen-modified siloxane compd. without protecting the hydroxyl group of the unsatd. alcohol compd. and, at the same time, enables a hydroxy-contg. siloxane compd. to be industrially advantageously prepared by reduced steps without sacrificing the yield and the purity.

SOLUTION: This process for preparing a hydroxy-contg. siloxane compd. comprises reacting a hydrogen-modified dimethylsiloxane compd. with an unsatd. alcohol compd., wherein the reaction is conducted without protecting the hydroxyl group of the unsatd. alcohol compd. in the presence of a vinylsiloxane complex of platinum as a catalyst.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-227688

(43) 公開日 平成9年(1997)9月2日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 77/38	NUF		C 0 8 G 77/38	NUF
77/14	NUB		77/14	NUB

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平8-37833

(22) 出願日 平成8年(1996)2月26日

(71) 出願人 000002071

チッソ株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目6番32号

(72) 発明者 山元 祐一

熊本県水俣市陣内2-11-1

(72) 発明者 阿山 亨一

熊本県水俣市築地4-218

(74) 代理人 弁理士 川北 武長

(54) 【発明の名称】 ヒドロキシル基含有シロキサン化合物の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 不飽和アルコール化合物の水酸基を保護することなく、ヒドロジェン変性シロキサン化合物とのヒドロシリル化反応を行い、また収率および純度を低下させることなく、短縮された工程で工業的に有利に製造することができるヒドロキシル基含有シロキサン化合物の製造方法を提供することにある。

【解決手段】 ヒドロジェン変性ジメチルシロキサン化合物と不飽和アルコール化合物とを反応させてヒドロキシル基含有シロキサン化合物を製造するに際し、上記不飽和アルコール化合物のヒドロキシル基を保護することなしに白金のビニルシロキサン錯体を触媒として反応を行うことを特徴とするヒドロキシル基含有シロキサン化合物の製造方法。

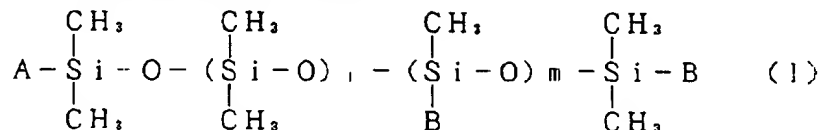
【特許請求の範囲】

【請求項1】ハイドロジェン変性ジメチルシロキサン化合物と不飽和アルコール化合物とを反応させてヒドロキシル基含有シロキサン化合物を製造するに際し、上記不飽和アルコール化合物のヒドロキシル基を保護することなしに白金のビニルシロキサン錯体を触媒として反応を

行うことを特徴とするヒドロキシル基含有シロキサン化合物の製造方法。

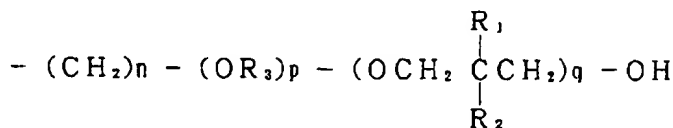
【請求項2】請求項1で得られる反応生成物が、一般式 (I)

【化1】

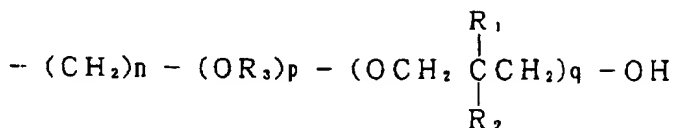


〔ただし、式中のlおよびmは0～1000の整数、Aはメチル基、ブチル基または

【化2】



であり、Bは



であり、上記AおよびB中のnは2～9の整数、pは0～100の整数、qは0または1、R₁は水素、メチル基またはエチル基、R₂はヒドロキシル基またはヒドロキシメチル基、R₃はエチレン基またはプロピレン基である。)で表されるヒドロキシル基含有シロキサン化合物であることを特徴とするヒドロキシル基含有シロキサン化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はヒドロキシル基含有シロキサン化合物の製造方法に関し、さらに詳しくはポリオール反応性を応用した、合成高分子樹脂の改質に有用なヒドロキシル基含有シロキサン化合物の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来よりポリシロキサン化合物がもつ撥水性、非接着性、防汚性などのユニークな界面特性を合成樹脂に付与する目的で、シリコーン樹脂、シリコーンオイル等のポリシロキサン化合物が種々の合成樹脂にブレンドまたは化学的に結合されて用いられている。しかし、シリコーン樹脂は多くの合成樹脂との相溶性に乏しいため、単なるブレンドではブリード現象が起きる場合がある。この場合には反応性官能基を備えたシロキサン化合物を用いて改善が図られている。

【0003】ポリオールの反応性水酸基の反応により合成される、例えばポリウレタンやポリエステルなどの高分子化合物の改質シロキサンとしては、通常、片末端、

両末端または側鎖に水酸基を一つまたは二つ以上有するヒドロキシル基含有シロキサン化合物が用いられている。これらのヒドロキシル基含有シロキサン化合物は、一般に、片末端、両末端または側鎖ハイドロジェン変性シロキサン化合物と不飽和アルコール化合物とのヒドロシリル化反応で合成されるが、シロキサン化合物中のSi-H基とアルコール化合物中の-OHとの間で、副反応である脱水素反応が生じ、目的とするヒドロキシル基含有シロキサン化合物の収率が極端に低下したり、また不純物として製品中に残存する等の問題が発生する。

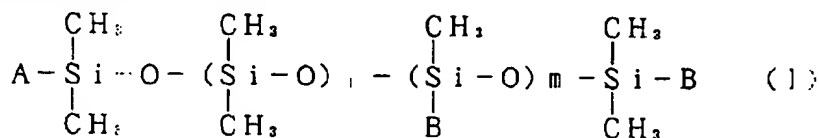
【0004】このため、従来では、ヒドロシリル化反応を行う前に、不飽和アルコール化合物の水酸基を適当な保護基、例えば、トリメチルシリル基やアセチル基等で保護し、ヒドロシリル化反応後に、脱トリメチルシリル化や脱アセチル化等により保護基を離脱させる方法が採用されている(特開平4-88024号公報、特開昭59-229524、特開昭62-195389号公報、特開昭62-23888号公報、特開平5-97868号公報等)。しかしながら、上記方法では製造工程が長くなるという欠点があり、また保護基の離脱の際に副反応が生じ、結果的に収率が向上しない場合がある(特開平4-88024号公報)。

【0005】一方、POLYMER, 30, 553 (1989) および Polym. J., 19, 1091 (1987) には、不飽和アルコール化合物の水酸基を保護せずにハイドロジェン変性シロキサン化合物をヒドロシリル化してヒドロキシル変性シロキサン化合物を合成す

る方法が開示されている。しかしながら、これらの合成方法は、水素変性シロキサン化合物に対して50～150倍モルの大過剰の不飽和アルコール化合物を使用する必要があり、また反応時間が長い、工業的生産にはコスト的に不向きであった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、上記従来技術の問題を解決し、不飽和アルコール化合物の水酸基を保護することなく水素変性シロキサン化合物とのヒドロシリル化反応を行い、また収率および純度を低下させることなく、短縮された工程で工業的に有利に製造することができるヒドロキシル基含有シロキサン化合物の製造方法を提供することにある。



〔ただし、式中の l および m は0～1000の整数、 A はメチル基、ブチル基または

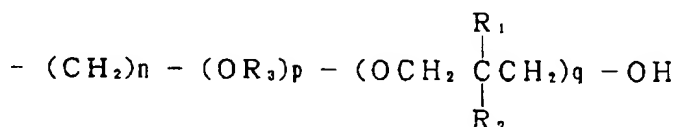
【0007】

【課題を解決するための手段】本願で特許請求される発明は以下のとおりである。

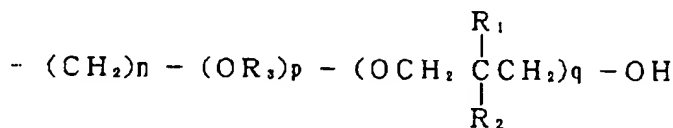
(1) 水素変性ジメチルシロキサン化合物と不飽和アルコール化合物とを反応させてヒドロキシル基含有シロキサン化合物を製造するに際し、上記不飽和アルコール化合物のヒドロキシル基を保護することなしに白金のビニルシロキサン錯体を触媒として反応を行うことを特徴とするヒドロキシル基含有シロキサン化合物の製造方法。

【0008】(2) (1) で得られる反応生成物が、一般式 (I)

【化3】



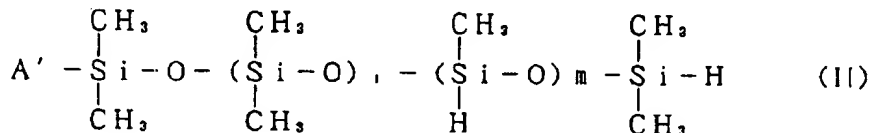
であり、 B は



であり、上記 A および B 中の n は2～9の整数、 p は0～100の整数、 q は0または1、 R_1 は水素、メチル基またはエチル基、 R_2 はヒドロキシル基またはヒドロキシメチル基、 R_3 はエチレン基またはプロピレン基である。)で表されるヒドロキシル基含有シロキサン化合物であることを特徴とするヒドロキシル基含有シロキサン化合物の製造方法。

【0009】本発明に用いられる水素変性ジメチルシロキサン化合物としては、下記一般式 (II)

【化5】



(ただし、式中の l および m はポリジメチルシロキサン直鎖部の数平均重合度の意味において0～1000であり、 A' は水素、メチル基またはブチル基である。)で表される化合物、具体的には、ペンタメチルジシロキサン等が挙げられる。

【0010】ポリウレタン、ポリエステルなどのようにポリオールを一方のモノマーとする重合体に、ポリジメ

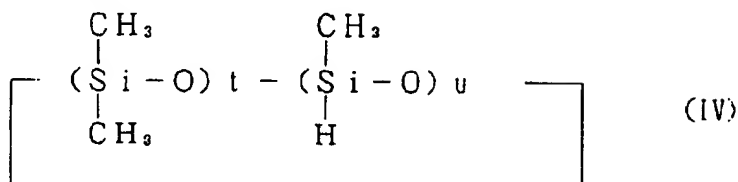
チルシロキサン鎖を導入するために本発明の製造法で製造される化合物を用いる場合には、目的とする重合体の特性に応じて一般式 (II) 中の l および m は違ってくるが、通常は l および m は1000以下で、数平均分子量として5万以下のものを好適に用いることができる。

【0011】また一般式 (III)

【化6】



(但し、sは3～8の整数を示す。)で示される環状モノマーおよび/または一般式(IV) 【化7】

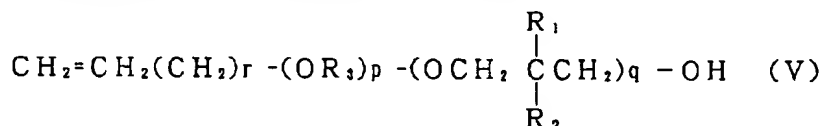


【0012】(但し、tは0～8の整数、uは0～8の整数を示し、t+uは0、1、2を含まない)で表される環状モノマーを、リチウムトリメチルシラノレートまたはブチルリチウムによりリビング重合させ、ジメチルクロシランを重合停止剤として所望の平均重合度とするか、水酸化リチウムの存在下、水を開始剤としてリビング重合を行うかまたは酸触媒の存在下に平衡化重合を

行い、テトラメチルジシロキサンまたはペンタメチルジシロキサンを末端停止剤として用いて所望の平均重合度として片末端、両末端または側鎖ハイドロジェン変性シロキサン化合物を用いることもできる。

【0013】本発明に用いられる不飽和アルコール化合物としては、一般式(V)

【化8】



(ただし、式中のrは0～7の整数、pは0～100の整数、qは0または1、R₁は水素、メチル基またはエチル基、R₂はヒドロキシル基またはヒドロキシメチル基、R₃はエチレン基またはプロピレン基を意味する。)で表される化合物、具体的にはアリルアルコール、エチレングリコールモノビニルエーテル、エチレングリコールモノアリルエーテル、ジエチレングリコールモノアリルエーテル、グリセリンモノアリルエーテル、トリメチロールエタンモノアリルエーテル、トリメチロールプロパンモノアリルエーテル、ポリエチレングリコールモノアリルエーテル、ポリプロピレングリコールモノアリルエーテル等が挙げられる。

【0014】本発明に用いられる白金のビニルシロキサン錯体としては特に限定はないが、Pt{[(CH₂=CH)(CH₃)₂Si]₂O}₂、HPt₂{[(CH₂=

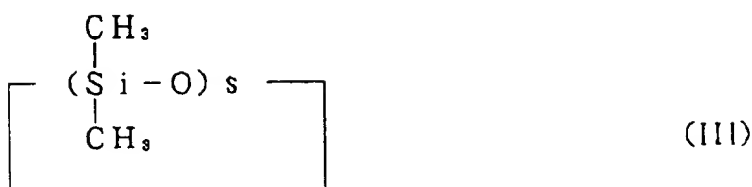
=CH)(CH₃)₂Si]₂O}₂等の他、米国特許第3715334号に記載の白金のビニルシロキサン錯体が好適に使用することができる。

【0015】

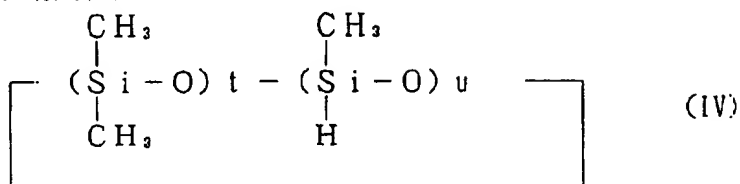
【発明の実施の形態】本発明では、下記式に示すように、一般式(II)で表されるハイドロジェン変性ジメチルシロキサン化合物と一般式(V)で表される不飽和アルコール化合物とを白金のビニルシロキサン錯体を触媒としてヒドロシリル化反応を行うことにより、一般式(I)で表される所望のヒドロキシル基含有ジメチルシロキサン化合物を、副反応を抑えて短時間に得ることができる。

【0016】

【化9】



(但し、sは3～8の整数を示す。)で示される環状モノマーおよび/または一般式(IV) 【化7】

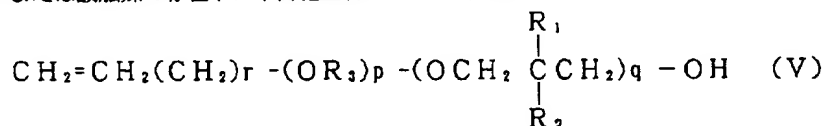


【0012】(但し、tは0～8の整数、uは0～8の整数を示し、t+uは0、1、2を含まない)で表される環状モノマーを、リチウムトリメチルシラノレートまたはブチルリチウムによりリビング重合させ、ジメチルクロロシランを重合停止剤として所望の平均重合度とするか、水酸化リチウムの存在下、水を開始剤としてリビング重合を行うかまたは酸触媒の存在下に平衡化重合を

行い、テトラメチルジシロキサンまたはペンタメチルジシロキサンを末端停止剤として用いて所望の平均重合度として片末端、両末端または側鎖ハイドロジェン変性シロキサン化合物を用いることもできる。

【0013】本発明に用いられる不飽和アルコール化合物としては、一般式(V)

【化8】



(ただし、式中のrは0～7の整数、pは0～100の整数、qは0または1、R₁は水素、メチル基またはエチル基、R₂はヒドロキシル基またはヒドロキシメチル基、R₃はエチレン基またはプロピレン基を意味する。)で表される化合物、具体的にはアリールアルコール、エチレングリコールモノビニルエーテル、エチレングリコールモノアリールエーテル、ジエチレングリコールモノアリールエーテル、グリセリンモノアリールエーテル、トリメチロールエタンモノアリールエーテル、トリメチロールプロパンモノアリールエーテル、ポリエチレングリコールモノアリールエーテル、ポリプロピレングリコールモノアリールエーテル等が挙げられる。

【0014】本発明に用いられる白金のビニルシロキサン錯体としては特に限定はないが、Pt{[(CH₂=CH)(CH₃)₂Si]₂O}₂、HPt₂{[(CH₂

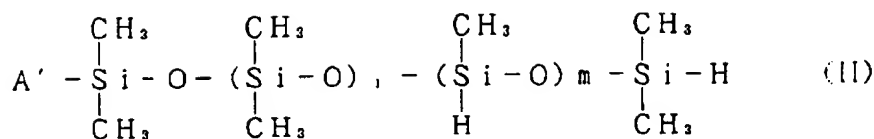
=CH)(CH₃)₂Si]₂O}₂等の他、米国特許第3715334号に記載の白金のビニルシロキサン錯体が好適に使用することができる。

【0015】

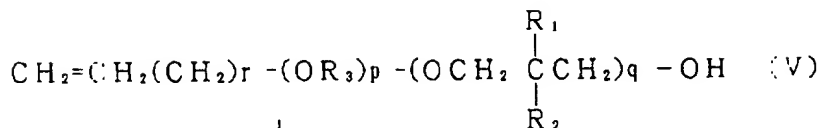
【発明の実施の形態】本発明では、下記式に示すように、一般式(II)で表されるハイドロジェン変性ジメチルシロキサン化合物と一般式(V)で表される不飽和アルコール化合物とを白金のビニルシロキサン錯体を触媒としてヒドロシリル化反応を行うことにより、一般式(I)で表される所望のヒドロキシル基含有ジメチルシロキサン化合物を、副反応を抑えて短時間に得ることができる。

【0016】

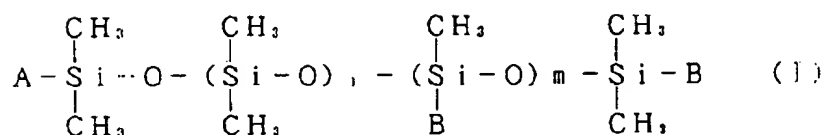
【化9】



+



触媒



【0017】ハイドロジェン変性シロキサン化合物と不飽和アルコール化合物とのヒドロシリル化反応においては、ハイドロジェン変性シロキサン化合物が有するヒドロシリル基に対して不飽和アルコール化合物を等モル以上に用いるのが好ましい。使用する不飽和アルコールの化合物の種類によっては、等モルでよい場合と好ましくは1.2倍モル以上に用いるのがよい場合がある。さらに過剰の不飽和アルコールを使用しても反応そのものに悪影響を及ぼすことはないが、必要以上に使用する理由がない限りはおおむね1.2～2倍モル程度でよい。

【0018】反応温度は、使用する不飽和アルコール化合物によって異なるが、室温から80℃で行うのが好ましい。また高すぎる場合には副反応が生じる恐れがあるため好ましくは20℃～80℃で行うのがよい。ハイドロジェン変性シロキサン化合物のヒドロシリル基濃度が高いと、発熱量が大きくなり、反応温度は必然的に上昇するが、短時間であれば副反応は生じることはない。しかしながら、ヒドロシリル基濃度が高い場合にはより好ましくは反応温度を室温で行うか、または60℃以上で

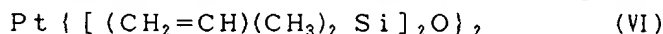
行う場合にはハイドロジェン変性シロキサン合成物をフィードして反応させるとよい。反応の完結は、赤外吸収によりヒドロキシル基の吸収が認められなくなることで確認できる。白金のビニルシロキサン錯体の使用量は、経済性および適正な反応を得るためにはハイドロジェン変性シロキサン化合物に対して0.1～10,000ppmが好ましく、より好ましくは1.0～1,000ppmの範囲である。

【0019】

【実施例】以下、本発明を実施例により詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例1

(ペンタメチルジシロキサンとアリルアルコールのヒドロシリル化) 攪拌装置と冷却装置を取り付けた100ml三口フラスコをN₂置換し、ペンタメチルジシロキサン7.4g(0.05モル)とアリルアルコール5.8g(0.10モル、Si-Hに対して2倍モル)を仕込む。これに室温で下式(VI)に示したビス[ジビニルテトラメチルジシロキサン]白金(0)

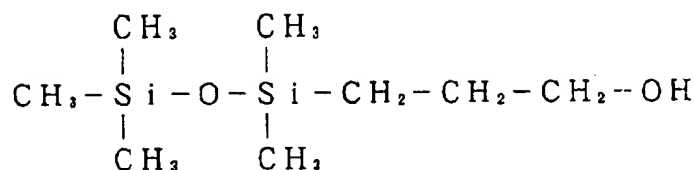


(3重量%キシレン溶液)を18.8μl(2.5×10⁻⁶モル、Si-Hに対して5×10⁻⁶モル)添加した。即座に発熱が認められ、室温に放置したまま1時間熟成を行った。ガスクロマトグラフィー分析(以下GC分析)により、ペンタメチルジシロキサンのピークは全く認められなかった。こうして得られた反応生成物から低沸点成分を55℃/266Paで2時間かけて溜去

し、釜残に目的のシロキサン化合物をGC純度95.5%でほぼ定量的な収率で得た。得られたシロキサン化合物の¹H-NMRスペクトル、IRスペクトルのデータは下記の通りであり、次式の構造であることが確認された。

【0020】

【化10】



【0021】

¹H-NMR (CDCl₃) : δ ppm0.1 (Si-CH₃, s, 15H)0.4~0.8 (Si-CH₂, m, 2H)1.3~1.8 (Si-CH₂-CH₂, m, 2H)

2.3 (OH, s, 1H)

3.6 (CH₂-O, t, 2H)IR (KBr) : cm⁻¹

3330 (O-H)

2960 (C-H)

1260 (Si-CH₃)

1120~1030 (Si-O)

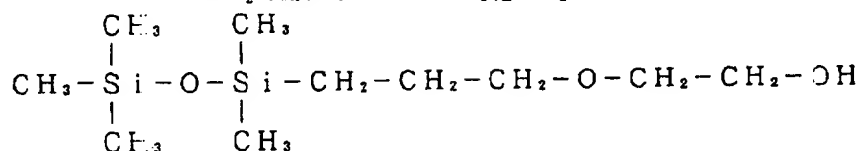
【0022】実施例2

(ペンタメチルジシロキサンとエチレングリコールモノアリルエーテルのヒドロシリル化) 攪拌装置と冷却装置を取り付けた100ml三口フラスコをN₂置換し、ペン

タメチルジシロキサン7.4g (0.05モル)とエチレングリコールモノアリルエーテル10.2g (0.10モル, Si-Hに対して2倍モル)を仕込む。これに室温で式(VI)に示した白金触媒(3重量%キシレン溶液)を18.8μl (2.5×10⁻⁶モル, Si-Hに対して5×10⁻⁵モル)添加した。即座に発熱が認められ、室温に放置したまま1時間熟成を行った。GC分析により、ペンタメチルジシロキサンのピークは全く認められなかった。こうして得られた反応生成物から低沸点成分を100℃/133Paで2時間かけて溜去し、釜残に目的のシロキサン化合物をGC純度98.7%でほぼ定量的な収率で得た。得られたシロキサン化合物の¹H-NMRスペクトル、IRスペクトルのデータは下記の通りであり、次式の構造であることが確認された。

【0023】

【化11】



【0024】

¹H-NMR (CDCl₃) : δ ppm0.1 (Si-CH₃, s, 15H)0.4~0.8 (Si-CH₂, m, 2H)1.3~1.8 (Si-CH₂-CH₂, m, 2H)

2.3 (OH, broad, 1H)

3.2~3.9 (CH₂-O-CH₂-CH₂-O, m, 6H)IR (KBr) : cm⁻¹

3420 (O-H)

2960 (C-H)

1260 (Si-CH₃)

1100~1010 (Si-O)

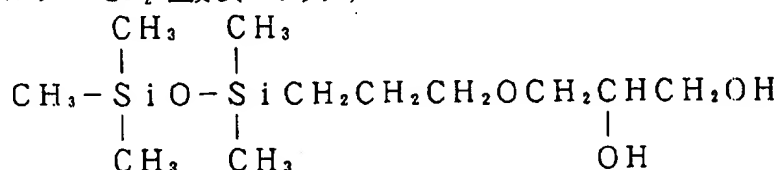
【0025】実施例3

(ペンタメチルジシロキサンとグリセリンモノアリルエーテルとのヒドロシリル化) 攪拌装置と冷却装置を取り付けた100ml三口フラスコをN₂置換し、ペンタメチ

ルジシロキサン7.4g (0.05モル)とグリセリンモノアリルエーテル13.2g (0.1モル, Si-Hに対して2倍モル)を仕込む。これに室温で式(VI)に示した白金触媒(3重量%キシレン溶液)を18.8μl (2.5×10⁻⁶モル, Si-Hに対して5×10⁻⁵モル)添加した。即座に発熱が認められ、室温に放置したまま1時間熟成を行った。GC分析により、ペンタメチルジシロキサンのピークは全く認められなかった。こうして得られた反応生成物から低沸点成分を140℃/133Paで2時間かけて溜去し、釜残に目的のシロキサン化合物をGC純度98.7%で、ほぼ定量的な収率で得た。得られたシロキサン化合物の¹H-NMRスペクトルとIRスペクトルのデータは下記の通りであり、次式の構造であることが確認された。

【0026】

【化12】



【0027】

 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : δ ppm0.1 (Si-CH_3 , s, 15H)0.3~0.7 (Si-CH_2 , m, 2H)1.3~1.8 ($\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2$, m, 2H)3.2~3.9 ($\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-O}$
 H , m, 9H)IR (KBr) : cm^{-1}

3420 (O-H)

2960 (C-H)

1260 (Si-CH_3)1100~1010 (Si-O)

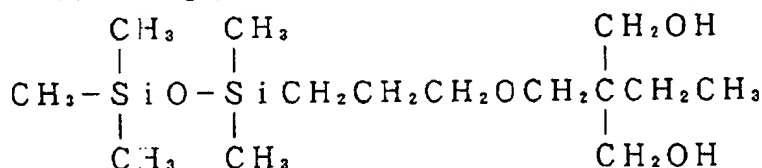
【0028】実施例4

(ペンタメチルジシロキサンとトリメチロールプロパン
モノア릴エーテルとのヒドロシリル化) 攪拌装置と冷
却装置を取り付けた100ml三口フラスコを N_2 置換
し、ペンタメチルジシロキサン7.4g (0.05モ

ル)とトリメチロールプロパンモノア릴エーテル1
7.4g (0.1モル, Si-H に対して2倍モル)を
仕込む。これに室温で式(VI)に示した白金触媒(3重
量%キシレン溶液)を18.8 μl (2.5×10^{-6} モ
ル, Si-H に対して 5×10^{-5} モル)添加した。即座
に発熱が認められ、室温に放置したまま1時間熟成を行
った。GC分析により、ペンタメチルジシロキサンのピー
クは全く認められなかった。こうして得られた反応生
成物から低沸点成分を150°C/133Paで2時間か
けて溜去し、釜残に目的のシロキサン化合物をGC純度
93.0%で、ほぼ定量的な収率で得た。得られたシロ
キサン化合物の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルとIRスペクト
ルのデーターは下記の通りであり、次式の構造であるこ
とが確認された。

【0029】

【化13】



【0030】

 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : δ ppm0.1 (Si-CH_3 , s, 15H)0.3~0.7 (Si-CH_2 , m, 2H)0.9 ($-\text{CH}_3$, t, 3H)1.3 ($-\text{CH}_2-$, q, 2H)1.3~1.8 ($\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2$, m, 2H)3.2~3.9 ($\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-C(CH}_2\text{-OH)}_2$
 $_2$, m, 10H)IR (KBr) : cm^{-1}

3400 (O-H)

2970 (C-H)

1260 (Si-CH_3)1120~1050 (Si-O)

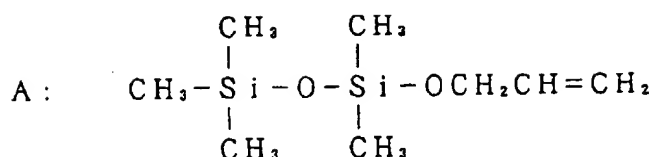
【0031】比較例1

(塩化白金酸を使用したペンタメチルジシロキサンとア

リルアルコールのヒドロシリル化) ヒドロシリル化触媒
として式(VI)に示した白金触媒(3重量%キシレン溶
液)に代えてヘキサクロロ白金(IV)水素のイソプロピ
ルアルコール溶液を用い、さらに反応温度を60°Cにし
た他は実施例1と同様に反応を行った。反応終了後のGC
分析からは、ペンタメチルジシロキサンのピークは全
く認められなかった。こうして得られた反応混合物中の
副生成物は、GC測定により主に2種類観測された。目
的生成物より低沸点の副生成物はGC-massスペク
トルより、以下の構造Aであると確認された。目的生成
物より高沸点の副生物は以下の構造Bであると推定され
た。目的のシロキサン化合物とのGC組成比は、目的
物:A:B=1:3:1であった。この様に副生物が多
量に生成するため、収率、純度共に低下した。

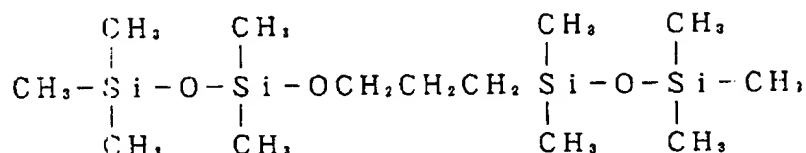
【0032】

【化14】



CI-MS: 205 (M+1⁺)

B:



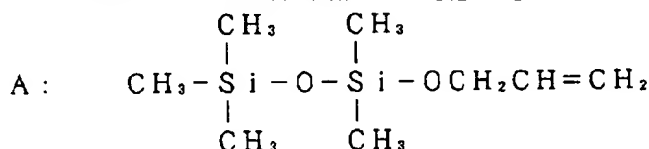
【0033】比較例2

(白金-アセチルアセトン錯体を使用したペンタメチルジシロキサンとアリルアルコールのヒドロシリル化) ヒドロシリル化触媒として式(VI)に示した白金触媒(3重量%キシレン溶液)に代えてビスアセチルアセトナト白金(II)を用い、さらに反応温度を60℃にした他は実施例1と同様に反応を行った。反応終了後GC分析により多量の原料の残存が認められ、反応が終了していないことが確認された。さらに60℃で12時間熟成を行ったところ、IR測定からヒドロシリル基に起因するSi-Hの吸収が認められた。GC測定によっても原料の残存

が認められ、また、目的生成物より低沸点副生物並びに高沸点副生物がそれぞれ認められた。目的生成物より低沸点の副生成物はGC-massスペクトルより、以下の構造Aであると確認された。目的生成物より高沸点の副生物は以下の構造Bであると推定された。目的のシロキサン化合物とのGC組成比は、目的物:A:B=1:0.02:0.03であった。副生物の生成量はそれほど多くはないが、反応速度が遅いため、工業生産に適さないものであった。

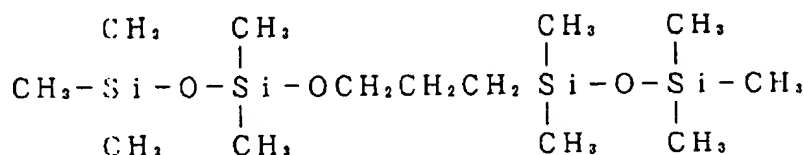
【0034】

【化15】



CI-MS: 205 (M+1⁺)

B:



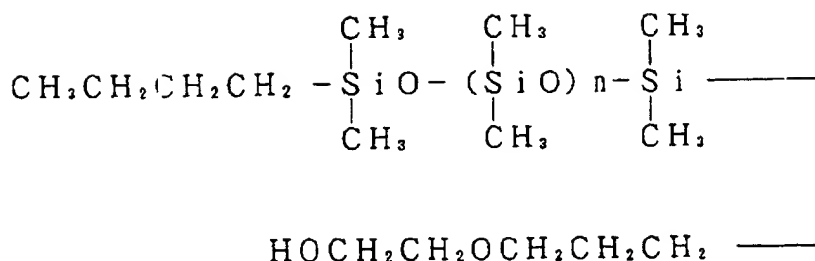
【0035】実施例5

(α位にヒドロシリル基を有するシロキサン化合物とエチレングリコールモノアリルエーテルとのヒドロシリル化) 攪拌装置と冷却装置及び滴下装置を取り付けた300ml三口フラスコに、片末端Si-H変性ジメチルシロキサンオリゴマー(水素当量1300、従って数平均分子量1300であるオリゴマー)66.7g(0.05モル)とエチレングリコールモノアリルエーテル30.9g(0.30モル, Si-Hに対して2倍モル)を仕込む。これに室温で式(VI)に示した白金触媒(3重量%キシレン溶液)を57.1μl(7.6×10⁻⁶モル, Si-Hに対して5×10⁻⁵モル)添加した。即座に発熱が認められ、残りの片末端Si-H変性ジメチル

シロキサンオリゴマー133.3g(0.10モル)を35分かけて滴下した後、室温に放置したまま1時間熟成を行った。IRスペクトルからは、片末端Si-H変性ジメチルシロキサンオリゴマーのSi-Hに由来するピークは全く認められなかった。こうして得られた反応生成物から低沸点成分を100℃/133Paで2時間かけて溜去後、メンブランフィルターでろ過し、無色透明の液体212gを得た。このもののIRスペクトル、水酸基当量及びゲルパーミエーションクロマトグラフィー(以下GPC)の結果は後記の通りであり、次式の構造と確認された。

【0036】

【化16】



【0037】

IR (KBr) : cm^{-1}

3420 (O-H)

2960 (C-H)

1260 (Si-CH₃)

1120~1010 (Si-O)

水酸基: 1.48%, 従って 水酸基当量1150

GPC: ポリスチレン換算の数平均分子量 (Mn) 1280

重量平均分子量 (Mw) 1610

分散度 (Mw/Mn) 1.26

【0038】実施例6

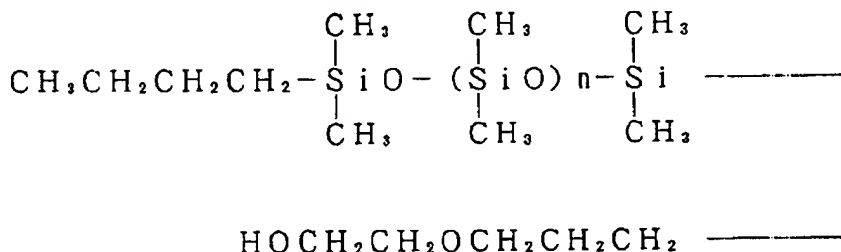
(α 位にヒドロシリル基を有するシロキサン化合物とエチレングリコールモノアリルエーテルとのヒドロシリル化) 実施例2におけるペンタメチルジシロキサンに代えて、片末端Si-H変性ジメチルシロキサンオリゴマー(水素当量8100、従って数平均分子量8100であるオリゴマー) 2000g(ヒドロシリル基として0.247モル相当)を用い、式(VI)に示した白金触媒(3重量%キシレン溶液)を92.8 μ l(1.2 \times 10⁻⁵モル, Si-Hに対して5 \times 10⁻⁵モル)存在下、

エチレングリコールモノアリルエーテル50.4g

(0.494モル, Si-Hに対して2倍モル)とした以外は実施例2と同様に反応させた。こうして得られた反応生成物から低沸点成分を100 $^{\circ}$ C/133Paで2時間かけて溜去後、メンブランフィルターでろ過し、無色透明の液体1950gを得た。このもののIRスペクトル、水酸基当量及びGPCの結果は後記の通りであり、次式の構造と確認された。

【0039】

【化17】



【0040】

IR (KBr) : cm^{-1}

3420 (O-H)

2960 (C-H)

1260 (Si-CH₃)

1100~1020 (Si-O)

水酸基: 0.19%, 従って 水酸基当量8860

GPC: ポリスチレン換算の数平均分子量 (Mn) 10400

重量平均分子量 (Mw) 11700

分散度 (Mw/Mn) 1.13

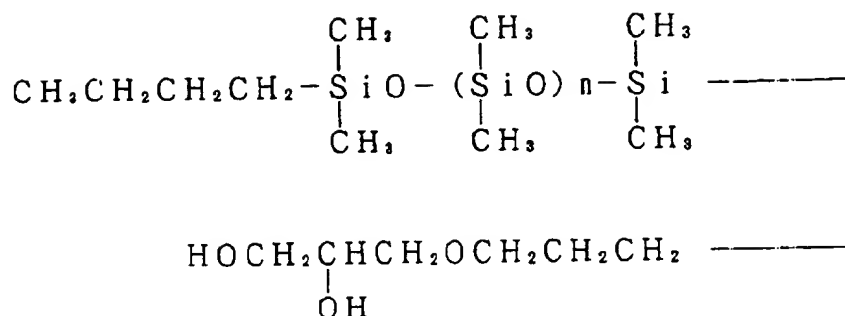
【0041】実施例7

(α 位にヒドロシリル基を有するシロキサン化合物とグリセリンモノアリルエーテルとのヒドロシリル化) 実施例3におけるペンタメチルジシロキサンに代えて、片末端Si-H変性ジメチルシロキサンオリゴマー(水素当量1300、従って数平均分子量1300であるオリゴマー) 50g(ヒドロシリル基として0.038モル相当)を用い、式(VI)に示した白金触媒(3重量%キシレン溶液)を16.8 μ l(1.9 \times 10⁻⁶モル, Si-Hに対して5 \times 10⁻⁵モル)存在下、グリセリンモノ

アリルエーテル10g(0.076モル, Si-Hに対して2倍モル)とした以外は実施例3と同様に反応させた。こうして得られた反応生成物から低沸点成分を150 $^{\circ}$ C/133Paで2時間かけて溜去後、メンブランフィルターでろ過し、無色透明の液体52.6gを得た。このもののIRスペクトル、水酸基当量及びGPCの結果は後記の通りであり、次式の構造と確認された。

【0042】

【化18】



【0043】

IR (KBr) : cm^{-1}

3420 (O-H)

2960 (C-H)

1260 (Si-CH₃)

1120~1010 (Si-O)

水酸基 : 2.83%、従って 水酸基当量 600

GPC : ポリスチレン換算の数平均分子量 (Mn) 1000

重量平均分子量 (Mw) 1380

分散度 (Mw/Mn) 1.38

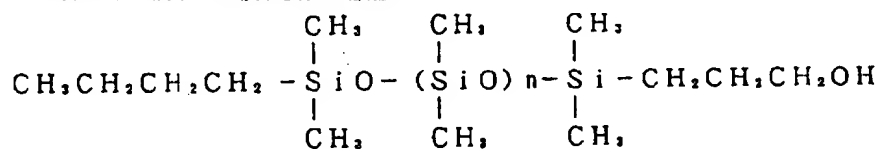
【0044】実施例8

(α 位にヒドロシル基を有するシロキサン化合物とアリルアルコールのヒドロシル化) 攪拌装置と冷却装置及び滴下装置を取り付けた100ml三口フラスコに、片末端Si-H変性ジメチルシロキサンオリゴマー(水素当量1300、従って数平均分子量1300であるオリゴマー) 12.5g (0.0095mol) とアリルアルコール4.41g (0.076mol, Si-Hに対して2倍mol) 仕込む。これに60℃で式(VI)に示した白金触媒(3重量%キシレン溶液)を16.8 μ l (0.19 $\times 10^{-6}$ mol, Si-Hに対して5 $\times 10^{-5}$ mol) 添加した。即座に発熱が認められ、残りの片末端Si-H変性ジメチルシロキサンオリゴマー37.5g (0.0285mol) を3分かけて滴下した後、室温に放置し

たまま1時間熟成を行い、さらに式(VI)に示した白金触媒(3重量%キシレン溶液)を8.4 μ l (0.1 $\times 10^{-6}$ mol, Si-Hに対して2.5 $\times 10^{-5}$ mol) 添加し30分熟成を行った。IRスペクトルからは、片末端Si-H変性ジメチルシロキサンオリゴマーのSi-Hに由来するピークは全く認められなかった。こうして得られた反応生成物から低沸点成分を60℃/133Paで2時間かけて溜去後、メンブランフィルターでろ過し、無色透明の液体49.5gを得た。このもののIRスペクトル、水酸基当量及びGPCの結果は後記の通りであり、次式の構造と確認された。

【0045】

【化19】



【0046】

IR (KBr) : cm^{-1}

3420 (O-H)

2960 (C-H)

1260 (Si-CH₃)

1120~1010 (Si-O)

水酸基 : 1.51%、従って 水酸基当量 1120

GPC : ポリスチレン換算の数平均分子量 (Mn) 1220

重量平均分子量 (Mw) 1580

分散度 (Mw/Mn) 1.30

【0047】実施例9

(α 位にヒドロシル基を有するシロキサン化合物とアリルアルコールのヒドロシル化) 攪拌装置と冷却装置及び滴下装置を取り付けた100ml三口フラスコに、片末端Si-H変性ジメチルシロキサンオリゴマー(水素当量1300、従って数平均分子量1300であるオリゴマー) 12.5g (0.0095mol) とアリルアルコール4.41g (0.076mol, Si-Hに対して2倍mol) 仕込む。これに60℃で式(VI)に示した白金触媒(3重量%キシレン溶液)を4.2 μ l (0.048 $\times 10^{-6}$ mol, Si-Hに対して1.25 $\times 10^{-5}$ mol) 添加した。即座に発熱が認められ、残りの片末端Si-H変性ジメチルシロキサンオリゴマー37.5g (0.0285mol) と式(VI)に示した白金触媒(3

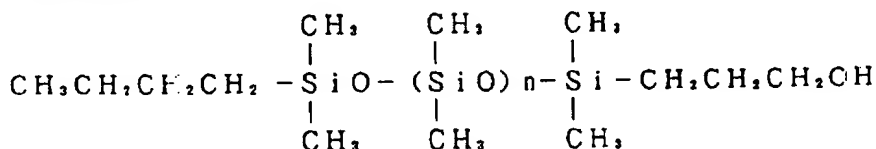
コール4.41g (0.076mol, Si-Hに対して2倍mol) 仕込む。これに60℃で式(VI)に示した白金触媒(3重量%キシレン溶液)を4.2 μ l (0.048 $\times 10^{-6}$ mol, Si-Hに対して1.25 $\times 10^{-5}$ mol) 添加した。即座に発熱が認められ、残りの片末端Si-H変性ジメチルシロキサンオリゴマー37.5g (0.0285mol) と式(VI)に示した白金触媒(3

重量%キシレン溶液)を12.6 μ l(0.143 \times 10⁻⁶モル, Si-Hに対して3.75 \times 10⁻⁵モル)を3分かけて同時に滴下した後、室温に放置したまま1時間熟成を行なった。IRスペクトルからは、片末端Si-H変性ジメチルシロキサンオリゴマーのSi-Hに由来するピークは全く認められなかった。こうして得られた反応生成物から低沸点成分を60℃/133Paで2

時間かけて溜去後、メンブランフィルターでろ過し、無色透明の液体49.5gを得た。このもののIRスペクトル、水酸基当量及びGPCの結果は後記の通りであり、次式の構造と確認された。

【0048】

【化20】



【0049】

IR (KBr) : cm⁻¹

3420 (O-H)

2960 (C-H)

1260 (Si-CH₃)

1120~1010 (Si-O)

水酸基: 1.51%, 従って 水酸基当量1120

GPC: ポリスチレン換算の数平均分子量 (Mn) 1220

重量平均分子量 (Mw) 1580

分散度 (Mw/Mn) 1.30

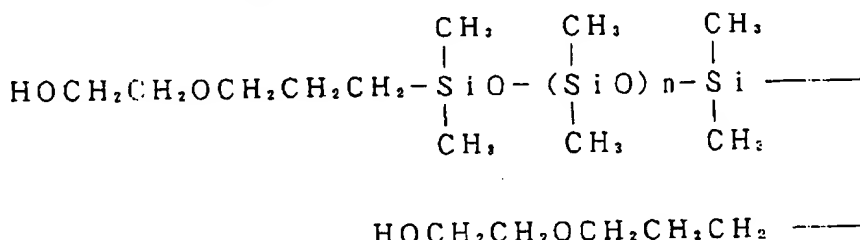
【0050】実施例10

(α 、 ω 位にヒドロシル基を有するシロキサン化合物とエチレングリコールモノア릴エーテルのヒドロシル化) 両末端Si-H変性ジメチルシロキサンオリゴマー(水素当量1240、従って数平均分子量2480であるオリゴマー)1100g(ヒドロシル基として0.885モル相当)を用いエチレングリコールモノア릴エーテル180.5g(1.77モル)と式(VI)に示した白金触媒(3重量%キシレン溶液)を332.

7 μ l(4.42 \times 10⁻⁵モル, Si-Hに対して5 \times 10⁻⁵モル)とした以外は実施例5と同様に反応させた。次に反応物をメンブランフィルターでろ過し、無色透明の液体1150gを得た。このもののIRスペクトル、水酸基定量及びGPCの結果は後記の通りであり、次式の構造と確認された。

【0051】

【化21】



【0052】

IR (KBr) : cm⁻¹

3450 (O-H)

2960 (C-H)

1260 (Si-CH₃)

1100~1020 (Si-O)

水酸基: 1.20%, 従って 水酸基当量1420

GPC: ポリスチレン換算の数平均分子量 (Mn) 3270

重量平均分子量 (Mw) 3890

分散度 (Mw/Mn) 1.19

【0053】実施例11

(α 位にヒドロシル基を有するシロキサン化合物とポリエチレングリコールモノア릴エーテルとのヒドロシル化) 片末端Si-H変性ジメチルシロキサンオリゴマー(水素当量1320、従って数平均分子量1320であるオリゴマー)50g(ヒドロシル基として0.038モル相当)を用い、式(VI)に示した白金触媒(3重量%キシレン溶液)を2 μ l(Si-Hに対して

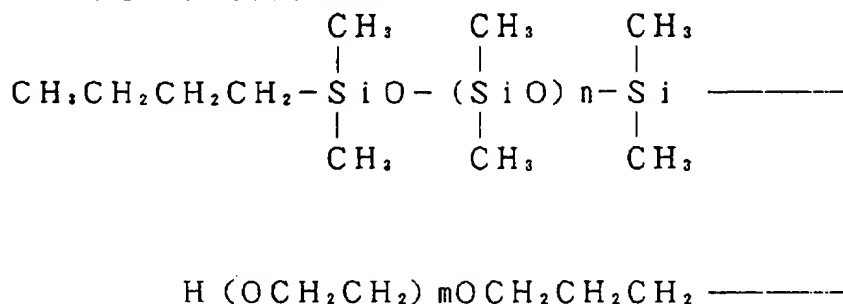
5 \times 10⁻⁶モル)存在下、下式に示したポリエチレングリコールモノア릴エーテル(油脂製品株式会社; ユニオックスPKA-5001 [H(OCH₂CH₂)_mOCH₂CH=CH₂]; ビニル基当量=217)12.4g(0.057モル, Si-Hに対して1.5倍モル)とした以外は実施例2と同様に反応させた。反応液のIRスペクトルからはSi-Hに由来するスペクトルは認められなかった。こうして得られた反応生成物から

低沸点成分を120℃/133Paで2時間かけて溜去後、メンブランフィルターでろ過し、微黄色透明の液体58.2gを得た。このもののIRスペクトル、水酸基当量及びGPCの結果は後記の通りであり、次式の構造

と確認された。

【0054】

【化22】



【0055】

IR (KBr) : cm⁻¹

3440 (O-H)

2960 (C-H)

1260 (Si-CH₃)

1100~1020 (Si-O)

水酸基 : 1.12%、従って 水酸基当量1520

GPC : ポリスチレン換算の数平均分子量 (Mn) 1760

重量平均分子量 (Mw) 2200

分散度 (Mw/Mn) 1.25

【0056】

【発明の効果】本発明によれば、従来製法上必要とされたヒドロキシル基の保護化工程および脱保護工程を省略することが可能となり、また室温で反応させることも可能となり従来のように加熱の必要性がなくなる等製造コ

ストを著しく抑えることができ、さらには上記2工程に起因する副反応を回避でき、あわせて、上記2工程によって製造されていたものと同等またはそれ以上の品質の製品を短時間の反応で工業的に有利に提供することが可能となる。

XP-002083091

5/44 - (C) FILE CA
AN - 127:263230 CA
TI - Manufacture of hydroxyl-containing siloxanes
IN - Yamamoto, Yuichi; Ayama, Kyoichi
PA - Chisso Corp., Japan
SO - Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 12 pp.
CODEN: JKXXAF
PN - JP9227688 A 19970902 Heisei
AP - JP 96-37833 19960226
DT - Patent
LA - Japanese
IC - ICM C08G077/38
ICS C08G077/14
CC - 35-7 (Chemistry of Synthetic High Polymers)
AB - The OH-contg. siloxanes are prepd. by reacting H-modified di-Me siloxanes and unsatd. alcs. with OH being unprotected in the presence of Pt vinylsiloxane complexes as catalysts. Thus, 0.05 mol pentamethyldisiloxane and 0.10 mol allyl alc. were treated at room temp. in the presence of Pt[[CH₂:CH]Me₂Si]₂O]₂ at room temp. while removing low b.p. components at 55.degree. and 266 Pa to give Me₃SiOSiMe₂CH₂CH₂CH₂OH with purity 95.5%.
ST - hydroxyl siloxane prepn hydrosilylation unsatd alc; hydrogen modified siloxane hydrosilylation unsatd alc; platinum vinylsiloxane complex catalyst siloxane hydrosilylation; pentamethyldisiloxane hydrosilylation unprotected allyl alc; vinyltetramethyldisiloxane platinum complex catalyst siloxane hydrosilylation
IT - Hydrosilylation catalysts (prepn. of OH-contg. siloxanes by hydrosilylation using unprotected unsatd. alcs. and Pt vinylsiloxane complexes)
IT - Polysiloxanes, preparation
RL: IMF (Industrial manufacture); PREP (Preparation) (prepn. of OH-contg. siloxanes by hydrosilylation using unprotected unsatd. alcs. and Pt vinylsiloxane complexes)
IT - Unsaturated alcohols
RL: RCT (Reactant) (prepn. of OH-contg. siloxanes by hydrosilylation using unprotected unsatd. alcs. and Pt vinylsiloxane complexes)
IT - 27274-31-3, Polyethylene glycol monoallyl ether
RL: RCT (Reactant) (Nissan Uniox PKA 5001; prepn. of OH-contg. siloxanes by hydrosilylation using unprotected unsatd. alcs. and Pt vinylsiloxane complexes)
IT - 31900-57-9D, Dimethylsilanediol homopolymer, .alpha.-(dimethylsilyl)-.omega.-[[(trimethylsilyl)oxy]- 115254-29-0 128147-45-5, Poly[oxy(dimethylsilylene)], .alpha.-(dimethylsilyl)-.omega.-[[(trimethylsilyl)oxy]-
RL: RCT (Reactant) (oligomeric; prepn. of OH-contg. siloxanes by hydrosilylation using unprotected unsatd. alcs. and Pt vinylsiloxane complexes)
IT - 7440-06-4D, Platinum, divinyltetramethyldisiloxane complex 30110-75-9D, Divinyltetramethyldisiloxane, platinum complex
RL: CAT (Catalyst use); USES (Uses) (prepn. of OH-contg. siloxanes by hydrosilylation using unprotected unsatd. alcs. and Pt vinylsiloxane complexes)
IT - 18048-24-3P 94592-98-0P 105463-86-3P 128420-74-6P 195866-98-9P 195867-04-0P 195867-10-8P 195867-16-4P 195867-22-2P
RL: IMF (Industrial manufacture); PREP (Preparation) (prepn. of OH-contg. siloxanes by hydrosilylation using

1997

2

unprotected unsatu. alcs. and Pt vinylsiloxane complexes)
IT - 107-18-6, Allyl alcohol, reactions 111-45-5, Ethylene glycol
monoallyl ether 682-11-1, Trimethylolpropane monoallyl
ether 1438-82-0, Pentamethyldisiloxane 25136-53-2, Glycerin
monoallyl ether
RL: RCT (Reactant)
(prepn. of OH-contg. siloxanes by hydrosilylation using
unprotected unsatd. alcs. and Pt vinylsiloxane complexes)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.